

7Г6 0А

- 5 АПР 1993

Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ГОРЮНОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЖЕСТКОСТИ ПОЛИЭДРОВ
В КРИСТАЛЛАХ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ Hg,
А ТАКЖЕ α -SiO₂ С ПРИМЕСЬЮ Fe⁺³**

(02.00.01 — неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1993

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научный руководитель — доктор химических наук **Пахомов В. И.**

Официальные оппоненты: кандидат химических наук **Садиков Г. Г.**; доктор химических наук **Зайцев Б. Е.**

Ведущая организация — Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

Защита состоится 27 апреля 1993 г. на заседании специализированного совета К.002.37.01 в ИОНХ РАН по адресу: 117907, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН РАН.

Автореферат разослан 26 марта 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

Актуальность работы. Интерес к соединениям ртути вызван наличием у них многих интересных свойств. Например, моногалогениды ртути из-за сильной анизотропии упругих волн и высокого коэффициента оптического воздействия отличаются аномально низкими скоростями распространения звука. Многие двойные аlogenиды ртути имеют фазовые переходы, в том числе в несообразную фазу. Структурная информация по этим соединениям часто отсутствует и во многих случаях противоречива. Так Cs_2HgCl_4 , в отличие от очень похожего на него Cs_2HgBr_4 , претерпевает целый каскад фазовых переходов, природа которых неизвестна. В некоторых соединениях ртути, например Hg_3AsF_6 , найдена анизотропная электропроводность и сверхпроводящие свойства.

С другой стороны для координации ртути характерно большое разнообразие в ближайшем окружении. Данные связей и валентные углы в комплексных соединениях ртути могут существенно меняться и предсказать ее окружение довольно трудно. Полиэдры такого типа являются статически жесткими.

В трудах Н.В. Белова также проводится пересмотр жесткости полиэдра SiO_4 , поскольку для понимания минералогических процессов требуется учет подвижности Si в силикатах.

В связи с этим для выяснения природы подобных взаимодействий рентгеноструктурные исследования этих соединений становятся весьма актуальны как в связи с общими вопросами кристаллохимии, так и с сугубо практической точки зрения для разработки и поиска новых материалов электронной техники.

Целью работы явилось изучение строения комплексных соединений ртути и $\alpha-SiO_2$ с примесями Fe. Представляло также интерес выявить причину жесткости координационных полиэдров Hg и Si в этих соединениях.

Научная новизна. В работе определены структуры десяти комплексных соединений ртути. Исследована зависимость фазовых превращений в Cs_2HgCl_4 и определены структуры трех низкотемпературных фаз этого соединения, измерены их электрофизические свойства. Для кристаллов $CsHgCl_3$ и Cs_2HgI_4 определена их истинная симметрия и установлено, что в $CsHgCl_3$ наблюдаются процессы, характерные для соединений со смешанной валентностью. Определены факторы, влияющие на степень искажения координационного полиэдра ртути в островных структурах галогенидмеркуридов цезия. Исследованы продукты взаимодействия галогенидмеркуридов цезия с металлической ртутью. Получены кристаллы моногалогенидов ртути из газовой фазы.

Изучены структурные особенности искажений в структуре α -кварца с примесями Fe(III) (аметиста, цитрина и кварца коричневого цвета). Показано, что для аметиста и цитрина существенных отклонений от структуры α -кварца нет, в то время как для кварца коричневого цвета наблюдаются отклонения в сторону триклинности. Подробно разбирается структура коричневого α -кварца в триклинном варианте. Найдена новая разновидность $\alpha-SiO_2$, возникающая при работе кварцевых резонаторов - микродвойниковании по бразильскому закону кварца.

Практическая ценность Результаты работы могут быть использованы:

- в исследованиях и разработках новых акустооптических материалов на основе Cs_2HgX_4 , Hg_2X_2 ($X = Cl, Br, I$);
- для теоретических расчетов по динамике решетки;
- при улучшении технологии создания кварцевых резонаторов.

Апробация работы Основные результаты работы доложены на IV Всесоюзном совещании по спектроскопии координационных соединений (Краснодар, 1986), IX летней школе по магнитному резонансу (Новосибирск, 1987), XXIV конгрессе по магнитному резонансу (Познань, Польша 1988), V Всесоюзном совещании по кристаллохимии координационных и неорганических соединений (Владивосток, 1989).

Публикации По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 10 статей в 4 тезиса докладов.

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии (167 наименований). Общий объем работы: 127 страниц, 31 рисунок, 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, отмечена ее актуальность, сформулирована цель работы.

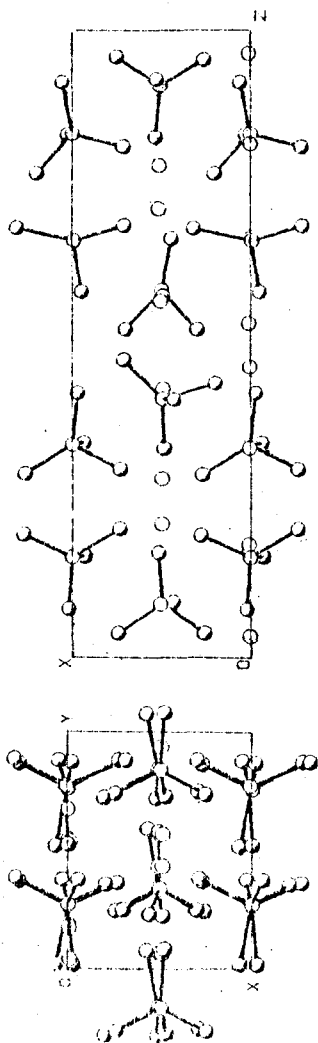
В главе I рассмотрены и проанализированы литературные данные по синтезу свойствам и спектральным характеристикам галогенмеркуратов цезия, структурным исследованиям в области ртуть содержащих соединений. Особое внимание в работе уделено влиянию ближайшего окружения на искажение координационных полиэдров ртути.

В главе II описаны методы синтеза и морфология кристаллов галогенмеркуратов цезия, а также методики исследования этих веществ: рентгеноструктурный анализ ("Enraf-Nonius CAD-4", "Syntex P21"), ЯКР-спектроскопия, рентгенография порока ("ДРОН-3М"), методы многоволновой дифракции ("УРГ-1"), измерение электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости, пьезоэффектов) кристаллов.

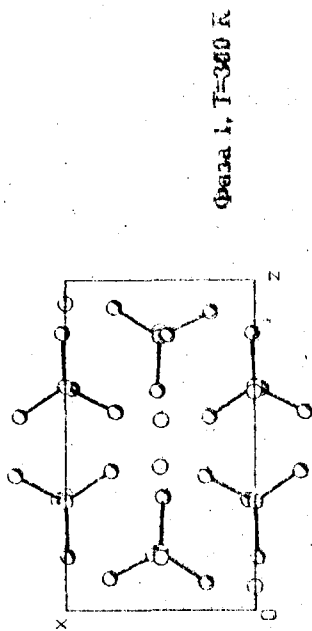
Глава III Структура и свойства галогенмеркуратов цезия

Структура и пьезоэлектрические свойства Cs_2HgCl_4 и его низкотемпературных фаз

Кристаллы Cs_2HgCl_4 кристаллизуются в собственном структурном типе, производном от β - K_2SO_4 , и, в отличие от Cs_2HgBr_4 , обладают пьезоэффектом. Все низкотемпературные фазы Cs_2HgCl_4 являются полярными. Величина пьезоэффекта Cs_2HgCl_4 при комнатной температуре составляет $6 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE. Вследствие



Фаза 5, T=170 К

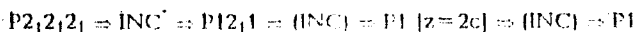


Фаза 1, T=360 К

Рис.1. Кристаллическая структура Cs_2HgCl_4 , фазы 1, 5

жесткости доменной структуры Cs_2HgCl_4 на этом соединении петли гистерезиса выявить не удалось.

Из анализа зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon = f(T)$ были выявлены следующие температурные точки, в которых проявляются аномалии: $T_1 = 220$; $T_2 = 198$; $T_3 = 186$; $T_4 = 172$; $T_5 = 165$; $T_6 = 162$ К. Изменение ϵ_x при $T_1 = 220$ К соответствует аномалиям, характерным для структурных переходов в несоизмерную фазу. Для Cs_2HgCl_4 установлено существование следующих фаз:



Наиболее существенные структурные перестройки наблюдаются для фазы 5 ($P1 [z=2c]$).

Структура Cs_2HgCl_4 (фаза 1) близка к описанной в [1]. Кристаллическая решетка Cs_2HgCl_4 состоит из изолированных, искаженных тетраэдров $[HgCl_4]^{2-}$ ориентированных вдоль осей Y и Z, и катионов цезия, расположенных в пустотах между тетраэдрами (рис.1). Расстояния Hg-Cl в $[HgCl_4]^{2-}$ варьируют в пределах 2.413-2.488 Å. Два независимых атома цезия окружены семью и восемью атомами хлора (расстояние Cs...Cl 3,319-4,084 Å) соответственно для Cs(2) и Cs(1).

Таблица 1

Кристаллографические данные и экспериментальные характеристики для фаз (1,3,5)

Параметры и характеристики	Фаза 1	Фаза 3	Фаза 5
Температура (K) $\pm 1^\circ$	300	190	170
a (Å)	7,5994(4)	7,523(1)	7,487(4)
b (Å)	9,8106(9)	9,767(1)	9,709(2)
c (Å)	13,415(2)	13,361(1)	26,787(7)
α (град.)		$\alpha = \gamma = 90$	89,97(5)
β (град.)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	90,01(1)	90,10(1)
γ (град.)			90,11(5)
Объем ячейки (Å ³)	1000,1(2)	981,7(1)	1956(3)
Число формульных единиц (Z)	4	4	8
Группа симметрии	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P1$
Общее число отражений N	1136	1250	5683
Общее число независимых, ненулевых отражений, для которых $I \geq 4\sigma(I)$	898	963	5112

В фазе 3 появляются два независимых атома ртути. Искажение полиэдра $[HgCl_4]^{2-}$ по сравнению с фазой 1 усиливается, причем характер искажения д

INC - несоизмерная фаза;

[1] Линде С.А., Михайлова А.Я., Пахомов В.И., Кириленко В.В., Шульга В.Г. // Коорд. химия. 1997. Т.9. Вып.7. С.998

мов ртути различен. Расстояния Hg-Cl вокруг Hg1 находятся в пределах 2,35(3)-2,38(1) Å, углы близки к тетраэдрическим. Полиэдр вокруг Hg2 заметно искажается в сторону распада по схеме $[HgCl_4]^{2-} \Rightarrow HgCl_2 + 2Cl^-$ (расстояния Hg-Cl в этом узле: 2,35(2); 2,38(1); 2,47(1); 2,59(4) Å). Это приводит к изменению в координационных числах цезия. Три атома Cs имеют к.ч. - 8, один - 9. (Расстояния Cs...Cl находятся в пределах 3,37(4)-4,09(1) Å).

В фазе 5 сохраняется островной мотив структуры Cs_2HgCl_4 , но симметрия при этом понижается до триклинной за счет сильных искажений тетраэдров $[HgCl_4]^{2-}$ (с.1 а.б). Положения атомов Cs и Hg остаются практически неизменными. Смещения тяжелых атомов относительно их положений по сравнению с пр.гр. 2_12_1 находятся в пределах погрешностей (0,006 Å). Основные смещения наблюдаются у атомов хлора - 0,5-0,7 Å. Расстояния Hg-Cl находятся в пределах 2,71 Å. Искажения в тетраэдрах $[HgCl_4]^{2-}$ в этой фазе приводят к сильным изменениям в координационных полиэдрах цезия. Шестнадцать независимых цезиев имеют различные полиэдры: Cs16 окружен семью атомами хлора, Cs1, Cs2, Cs5 имеют координационное число 8, Cs7-Cs13, Cs15 - 9, Cs3 - 10, Cs14 - 11. Расстояния Cs...Cl лежат в пределах 3,21-4,40 Å.

Структура и электрофизические свойства $CsHgCl_3$

Существование фазового перехода в $CsHgCl_3$ следует из изменения мультиплетности спектра ЯКР ^{35}Cl , который при комнатной температуре состоит из четырех линий, интенсивности которых относятся как 1:3:1:1, а при 77 К из девяти линий. Новый переход второго рода наблюдается при 85 К. Выше этой температуры и вплоть до комнатной кристалл фазовых превращений не испытывает.

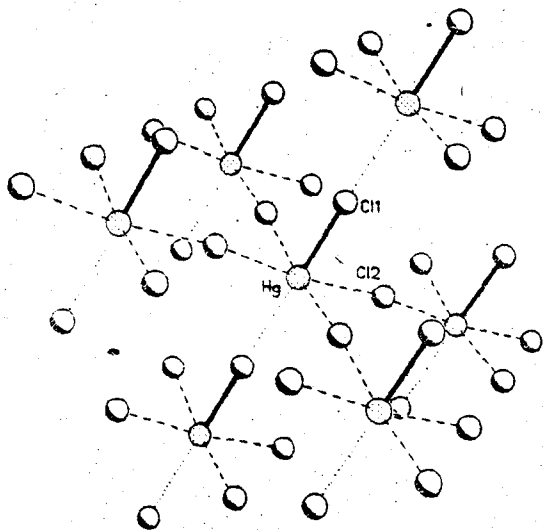
При комнатной температуре $CsHgCl_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a = 5,423(1)$, $b = 7,684(1)$, $c = 7,674(1)$ Å; пр.гр. $A2mm$; $Z = 2$ и имеет структуру, производную от перовскита. Два независимых атома хлора, образуют вокруг цезия октаэдры, сжатые в аксиальном направлении (расстояния Hg-Cl_{акс} - $2 \times 2,41(1)$, Cl_{экв} - $4 \times 2,781(1)$ Å). В пустотах между октаэдрами располагаются катионы цезия. Координационное число Cs по Cl равно 12.

Поскольку эта модель никак не объяснила спектры ЯКР, был проведен низкотемпературный эксперимент в области существования той же фазы ($T = 150$ К).

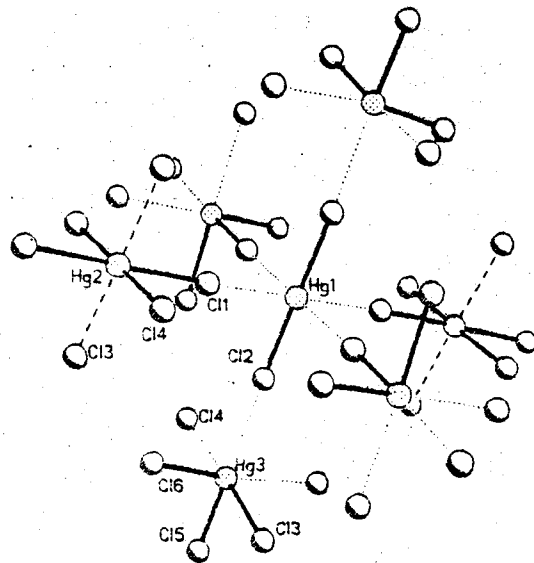
Структура $CsHgCl_3$ при 150 К уже значительно отличается от той, которая наблюдается при комнатной температуре - $a = 9,287(3)$; $b = 15,222(4)$; $c = 9,339(3)$ Å, $\beta = 09,52(5)^\circ$; $Z = 8$; пр.гр. $P2_1/n$ (Рис.2). В структуре появляются три независимых атома ртути, для каждого из которых реализуется своя координация. Полиэдр ртути испытывает несколько вариантов искажений:

линейная молекула (Hg1 2+4 координация) (2·Hg-Cl_{акс} - 2,474, 4·Hg-Cl_{экв} - 2,960-2,99 Å);

плоский квадрат (Hg2 1+2 координация) (2·Hg-Cl_{акс} - 2,793, 4·Hg-Cl_{экв} - 2,412-2,418 Å).



$T=293$ K, пр.г.р. $A2mm$



$T=150$ K, пр.г.р. $P2_1/n$

Рис.2 Анионный мотив $CsHgCl_3$ при температурах $T=293$ К и $T=150$ К

- пирамида. (Hg3 3+3 координация) (3×Hg-Cl - 2,258-2,598 Å, три длинных контакта Hg-Cl - 2,921-3,020 Å дополняют полиздр Hg3 до октаэдра).

Координационный многогранник вокруг атомов цезия сохраняется аналогичным ему, который наблюдается при комнатной температуре (κ/ч=12), но межмолекулярные контакты увеличены и находятся в пределах 3,525-4,047 Å.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики некоторых изученных структур

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	Угол.	пр. гр.	Z	N'
CsHg ₂ Cl ₅	8,136	6,126	9,840	β = 100,9	P2 ₁	2	1085
CsHg ₅ Cl ₁₁	11,879	14,269	6,668	β = 119,93	C2/m	2	1048
HgBr ₂	4,628	6,802	12,476	—	Cmc2 ₁	4	1237
2HgI ₄ · (CH ₃) ₂ SO	8,061	10,670	11,245	α = 76,67; β = 63,39; γ = 71,66	P1	2	2988
[N(CH ₃) ₄] ₂ HgI ₄	9,647	13,362	16,756	—	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1576
Cs ₂ HgI ₄	7,7325	3,3798	11,014	β = 110,09	P2 ₁	2	1568
Hg ₂ I ₂ (T = 150 K)	4,877	—	11,598	—	P1/mmm	2	125

* - число независимых, ненулевых отражений, $l \geq 4\sigma(l)$

Структура кристаллов CsHg₂Cl₅

Кристаллы CsHg₂Cl₅ принадлежат к моноклинной сингонии (пр. гр. P2₁, Табл.2). В структуре вследствие статистики по атомам выявлены фрагменты двух типов.

Фрагмент 1-го типа (Рис. 3,а) представляет собой цепь, состоящую из плоских анионов [Hg₂Cl₅]⁻, вытянутых вдоль диагонали (101) элементарной ячейки. В пространстве между цепями располагаются катионы цезия. Связи Hg...Cl между анионами [Hg₂Cl₅]⁻ в цепи варьируют от 2,67 до 3,2 Å. Плоский анион [Hg₂Cl₅]⁻ можно рассматривать как комплекс, состоящий из двух молекул HgCl₂, связанных мостиковым атомом хлора (расстояния Hg-Cl_{мост} - 2,67; 2,81 Å, угол Hg-Cl_{мост}-Hg - 118,8°).

Фрагмент 2-го типа (Рис.3,б) представляет собой структуру, изоморфную CsHg₂Br₃. Фрагмент состоит из островных анионов [Hg₂Cl₅]⁻, вытянутых вдоль оси *c* и катионов цезия. Анион [Hg₂Cl₅]⁻ также можно представить как комплекс, состоящий из двух молекул HgCl₂ с расстояниями Hg-Cl 2,18-2,42 Å и валентными донорами 110,8-176,2°, связанных мостиковым хлором (расстояние Hg-Cl_{мост} - 2,8 Å, угол Hg-Cl_{мост}-Hg - 175,7°). Атомы хлора, входящие в молекулы HgCl₂, располагаются статистически так, что возникает промежуточное состояние между комплексами [HgCl₂Cl]⁻ и [HgCl₂HgCl₃]⁻. В структуре имеются два независимых атома цезия, соответствующих статистически. Каждый из этих атомов связан с соответствующим фрагментом и окружен десятью атомами хлора на расстояниях *s*. Cl 3,41-3,9 Å.

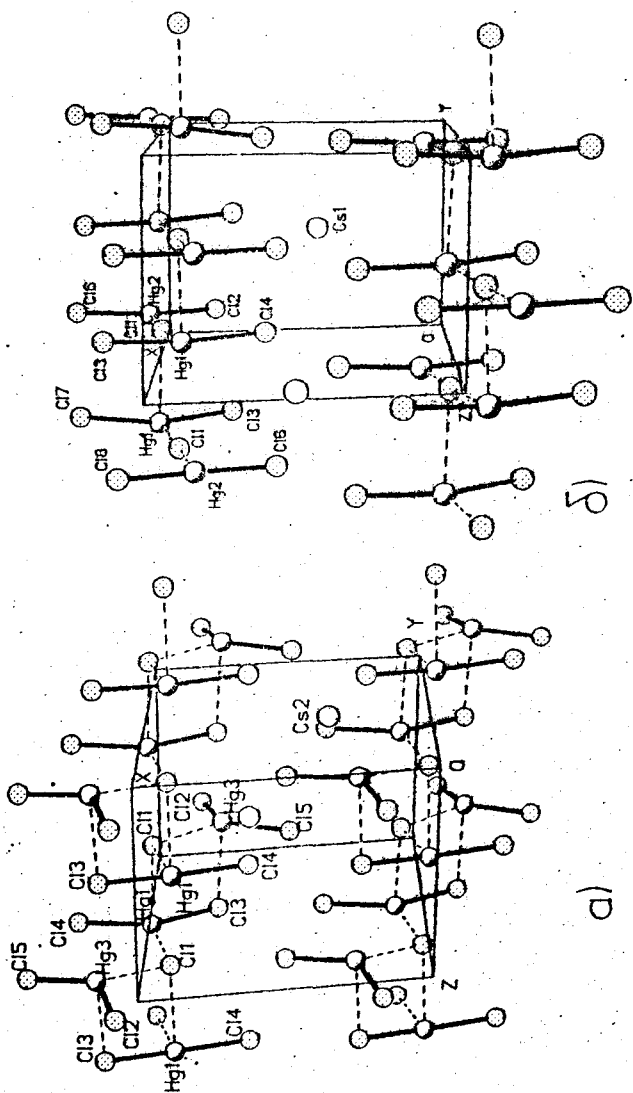


Рис.3 Кристаллическая структура CsHg₂Cl₅. Фрагменты 1-го (а) и 2-го (б) типов

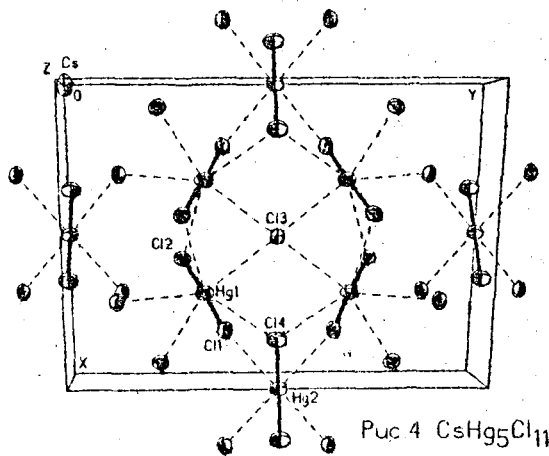
Рентгеноструктурное исследование $\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$

Кристаллы $\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$ принадлежат к моноклинной сингонии тр.гр. $C2/m$, Табл.2).

Соединение $\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$ изоструктурно $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ (рис.4). Оно состоит из ионов Cs^+ , Cl^- и молекул HgCl_2 и представляет из себя двойную соль состава $5\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$. Молекулы HgCl_2 практически линейны. Контакты $\text{Hg}-\text{Cl}$ находятся в пределах 2,292 - 2,301 Å, углы $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 177,1-180,9°. Оставшиеся атомы хлора дополняют координацию двух независимых ионов ртути до искаженного октаэдра и пентагональной бипирамиды и имеют, таким образом, (2+4) и (2+5) координацию.

Экваториальные контакты $\text{Hg}-\text{Cl}$ сильно увеличены и составляют 3,084-3,241 Å. Атом $\text{Cl}3$ не входит в ближайшее окружение ни к одному из атомов ртути (здесь, ближайший контакт равен $\text{Hg}1 \dots \text{Cl}3$ 3,084 Å).

Атом цезия окружен десятью атомами хлора на расстояниях $\text{Cs} \dots \text{Cl}$ 3,334-3,767 Å. Полиздр цезия дополняется до двенадцативершинника двумя более удаленными контактами $\text{Cs} \dots \text{Cl}$ 4,127 Å.



Увеличение структуры HgBr_2

Кристаллы бромида ртути представляют из себя структуру, состоящую из линейных молекул $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Br}$, образованных атомом ртути и двумя независимыми атомами брома с расстояниями $\text{Hg}-\text{Br}$ - 2,445(7); 2,444(7) Å и углом $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Br}$ - 179,8(2)°.

По второй координационной сфере ртуть окружают четыре атома брома, образуя практически правильный квадрат (расстояния $\text{Hg} \dots \text{Br}$ 2×3,243(5); 2×3,240(5) Å, $\text{Br} \dots \text{Br}$ 3,258(10) Å). Данные рентгеноструктурного анализа были подтверждены спектром ЯКР ^{81}Br , состоящим при $T = 293$ К из двух линий с частотами 128,51 и 129,445 мГц, что соответствует среднему расстоянию $\text{Hg}-\text{Br}$ 2,44 Å (см.рис.5).

Из сопоставления частот в спектрах ЯКР ^{81}Br и длин связей $\text{Hg}-\text{Br}$ в системе $\text{CsBr}-\text{HgBr}_2$ (рис.5) следует, что линейная корреляция между этими параметрами существует, когда имеется большая доля ковалентности в образовании связи $\text{Hg}-\text{Br}$, а отклонения от линейной зависимости обусловлены увеличением доли ионной составляющей в химической связи - так, для мостиковых атомов $\text{Br}5$ (соединение CsHgBr_3 , состав (1:1)) оно вызвано дополнительным обменом со вторым атомом ртути.

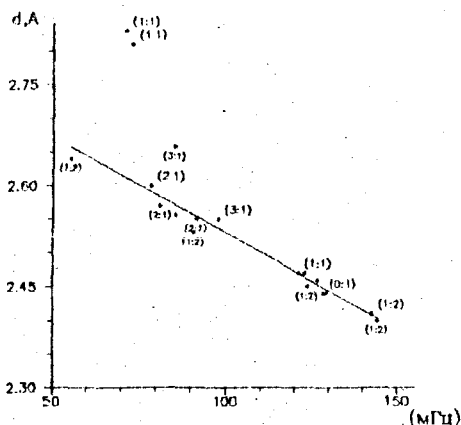
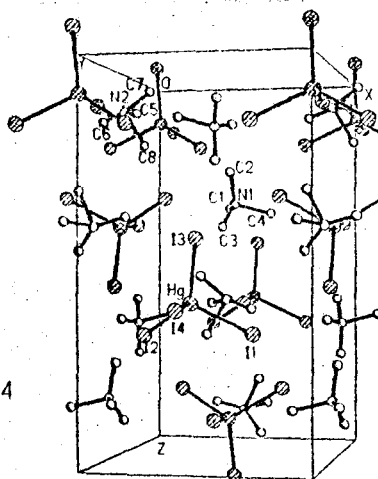
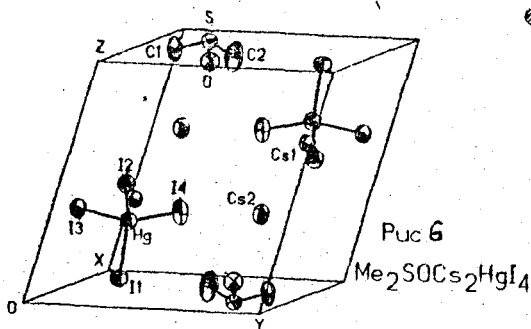


Рис.5 Зависимость межатомного расстояния Hg-Br d(A) от частот ЯКР $\nu(\text{Hg})$ в соединениях состава $n\text{CsBr} : m\text{HgBr}_2$

Изучение структур $\text{Cs}_2\text{HgI}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgI}_4$

Структура $\text{Cs}_2\text{HgI}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (рис.6) состоит из сильно искаженных тетраэдр $[\text{HgI}_4]^{2-}$, (среднее расстояние Hg-I_{ср} - 2,758 Å, средний валентный угол I-Hg-109,38°), катионов Cs^+ , кристаллизационных молекул Me_2SO .



В кристалле имеются два независимых атома цезия. Полиэдр каждого из них представляет собой двухшапочную тригональную призму с двумя центрированными иодом и кислородом боковыми гранями.

Координационное число атомов II, I3 по Cs равно 3, для I2, I4 - 4.

Молекула Me_2SO представляет собой пирамиду с атомом S в вершине (расстояния S-O - 1,77, S-Cl - 1,77, S-C2 - 1,81 Å) и входит атомом кислорода в координационный полиэдр каждого из атомов цезия.

Кристаллы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgI}_4$ принадлежат к ромбической симметрии и изоморфны $(\text{CH}_3)_4\text{I}_2\text{HgBr}_4$; они представляют собой островную структуру, состоящую из тетраэдров $[\text{HgI}_4]^{2-}$, в полостях между которыми располагаются ионы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ (ис.7). Среднее расстояние Hg-I и средний валентный угол I-Hg-I в тетраэдре $[\text{HgI}_4]^{2-}$ равны 2,76 Å и $109,48^\circ$ соответственно.

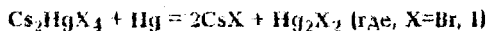
Уточнение кристаллической структуры Cs_2HgI_4

Кристаллы Cs_2HgI_4 (табл.2) построены из изолированных тетраэдров $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и ионов цезия. Тетраэдры $[\text{HgI}_4]^{2-}$ сильно искажены. Расстояния Hg-I находятся в пределах 2,716(5)-2,825(1) Å валентные углы I-Hg-I близки к тетраэдрическим $105,39(1)$ - $113,84(1)^\circ$. Атомы цезия имеют в своем окружении восемь атомов I на расстояниях Cs...I 3,776(2)-4,197(9) Å. Структура подобна хлор- и бромсодержащим галогенмеркуратам цезия состава Cs_2HgX_4 , основное отличие от них заключается в роении 2-ой координационной сферы Hg по Cl. Если во втором случае тетраэдры $[\text{HgX}_4]^{2-}$ имеют в своем ближайшем окружении три полиэдра $[\text{HgX}_4]^{2-}$, то для Cs_2HgX_4 их пять.

Взаимодействие в системе $\text{Cs}_2\text{HgX}_4\text{-Hg}$ (X=Cl, Br, I)

Галогениды одновалентной ртути синтезировались в системе $\text{Cs}_2\text{HgX}_4\text{-Hg}$ (X=Cl, Br, I) путем нагревания галогенмеркурата цезия с металлической ртутью до температуры, близкой к температуре кипения ртути.

В результате нагревания в холодном конце ампулы для бромидов и иодидов наблюдается кристаллизация из газовой фазы соответственно дибромид и иодида ртути (II) по уравнению:



Для системы $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4\text{-Hg}$ продукты реакции имеют более сложный состав. Образование каломели в этом случае не наблюдается.

Низкотемпературные ($T=150$ K) рентгеноструктурные исследования показывают, что Hg_2I_2 в интервале температур 100-293 K имеет тетрагональную симметрию и, в отличие от каломели, не испытывает фазовых переходов.

Hg_2I_2 представляет собой пример типично молекулярного кристалла, состоящего из линейных фрагментов I-Hg-Hg-I, образуемых атомами ртути и иода на расстояниях Hg-Hg - 2,567(4); Hg-I 2,711(6) Å. По 2-ой координационной сфере ртуть окружают четыре атома иода (расстояния Hg...I 4×3,315(1) Å), дополнив, таким образом, координационный полиэдр ртути до искаженного октаэдра. Атомы иода имеют один ближний контакт от соседней группировки I-Hg-Hg-I на расстоянии I...I 4,068 Å и четыре более удаленных контакта с расстояниями I...I 4×4,108(4) Å.

Глава IV Рентгенографическое изучение структуры α -SiO₂

Рентгенографическое исследование α -SiO₂ с примесями Fe³⁺

Для выяснения структурных изменений в окрашенных кварцах было проведено рентгеноструктурное исследование образцов желтого, коричневого и фиолетового кварцев (табл.3). Оно показало, что параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений близки к таковым в α -кварце.

Таблица 3

Кристаллографические данные и экспериментальные характеристики для образцов кварца (триклинный вариант, пр.гр. P1, Z=3)

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	γ (град.)	V, Å ³	R	N	N*
	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1 \cdot 10^{-2}$				
Коричневый	4,916	4,917	5,407	102,00	113,5	0,046	2777	2101
Желтый	4,909	4,912	5,400	119,8	112,8	0,057	3015	2875
Фиолетовый	4,909	4,911	5,404	119,98	112,8	0,057	2902	2439
Дефектный*	4,913	4,913	5,404	119,95	113,0	0,40	905	864
Полосатый**	4,921	4,921	5,411	120,03	114,0	0,13	1034	998

N* - общее число независимых, ненулевых отражений, для которых $l \geq 4\sigma(I)$

* - Образец из дефектной области АТ-резонатора, работающего со сбегами. Тригональный вариант пр.гр. P3₁21)

** - Образец из природного кварца с полосатым характером распределения примесей (Тригональный вариант, пр.гр. P3₁21)

Но сразу же обнаружилось у всех образцов наличие рефлексов не укладывающихся в пространственные группы с осями Z_1 и Z_2 . Во всех случаях имеются слабые, но четко фиксируемые отражения (00l: $l \neq 3n$).

Азимутальная зависимость отражений типа 00l (рис.6) обладает плоской симметрией $3m$ и однозначно связана с кристаллографическими осями. Интенсивности наблюдаются практически при всех значениях углов ψ , а значит их появление обуславливается, по крайней мере, двумя причинами:

1. Влиянием многоволновой дифракции (эффект Ренninger);
2. Наличием микродеменной структуры.

На рис.9 показаны дифрактограммы Z-срезов кристаллов α -кварца. Во всех случаях наблюдается появление дублета $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, причем отношение $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ сохраняется как для отражений типа (00l: $l \neq 3n$), так и для отражений типа (0l: $l \neq 3n$) одинаковым, что не может быть связано только с эффектом Ренninger поскольку интенсивность многоволновых отражений однозначно связана с размером сферы Эвальда для данного кристалла. Кроме того наблюдается явное отличие в ходе кривых дифракционных максимумов для чистого (I) и коричневого (

кварцев. Интенсивности отражений в первом случае гораздо выше, просматриваются практически все порядки отражений. В случае окрашенного кварца падение интенсивностей по углу 2θ гораздо сильнее, особенно для отражений $(001: 1 \times 3n)$, т.е. наблюдается явное изменение структурных факторов при переходе чистый \Rightarrow окрашенный кварц.

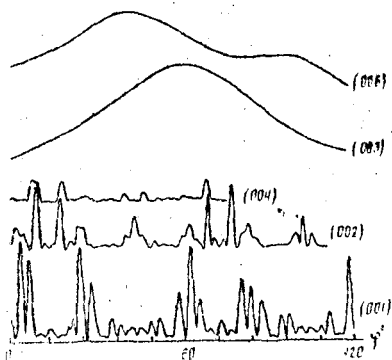


Рис.8 Многоволновая дифракционная картина отражений (001) α - SiO_2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $I(\text{имп/с}) = I(\psi^\circ)$), масштаб для отражений $(001: 1 \times 3n)$ $1 \cdot 10^{-3}$, для отражений $(001: 1 \times 3n)$ $1 \cdot 10^{-3}$ (имп/с)

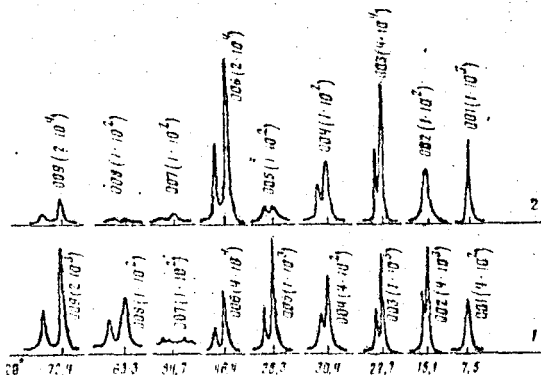


Рис.9 Дифрактограммы Z-срезов α - SiO_2 (образцы № 1,2 $\text{MoK}\alpha$ -излучение, $2\theta/\theta$ -сканирование).

Рентгенографическое изучение кварцевого резонатора АТ-срезы с колебаниями на 8 МГц

Для выяснения причин нестабильности работы пьезоэлементов на частоте 8 МГц было проведено рентгенографическое исследование дефектного участка из промышленного образца кварцевого резонатора АТ-срезы, выбранного на основе топограммы.

Параметры элементарной ячейки образца оказались весьма близкими к параметрам обычного α -кварца (табл.3). Используя полученный рентгеновский эксперимент была построена функция Паттерсона $P(uvw)$. И этой функции присутствует пик с координатами $(0;0;0,312)$. По высоте он близок к векторам Si-Si, но его длина (1,8 Å) гораздо меньше обычного для Si-Si расстояний 3,1 Å. Кроме того появляются вектора, связанные зеркальной плоскостью m и, отвечающие при этом расстояниям Si-O. Таким образом, функция Паттерсона отвечает наложению двух структур: одна α - SiO_2 , другая, отраженная в плоскости, перпендикулярной оси z . Это говорит о существовании микробрзильских двойников в исследуемом образце.

Таблица 4

Интегральная интенсивность отражений
(h0h) образцов № 1,2

h0h	I/I _ф (имп/с)	
	образец № 1*	образец № 2
101	31000	3380
202	408	10130
303	278000	609000
404	14300	1180
505	4700	817
606	82000	146000
707	—	1470

* - ход интенсивностей отражений пластины фиолетового кварца, вырезанной в направлении (10-11), соответствует теоретическому ходу интенсивностей в модели α -SiO₂. (Исследование на четырехклучном дифрактометре, R-фактор равен 4%).

Кроме того, при съемке азимутальных зависимостей отражений (h0h; h = 1...4) выяснилось, что полученные данные не соответствуют ходу для теоретически рассчитанных интенсивностей в модели α -SiO₂. Особенно необычно резкое увеличение интенсивности отражения (404) (табл.4).

Выяснилось, что при повороте пластинки на 180° интенсивность падает практически до нуля. Попытка объяснить этот эффект дофрейскими двойниками не выдерживает критики. Закон дофрейского двойничкования состоит в том, что двойники отличаются поворотом на 180° вокруг оси z кристалла и, поскольку, интенсивности отражений hkl и hk-l сильно отличаются, то на топограмме пластинки должны появиться различные по интенсивности области. На топограмме резонатора такие области есть, но они слишком малы, чтобы вызвать такое изменение интенсивности при повороте на 180°. Более вероятно, что этот необычный эффект связан с "закручиванием" кристалла относительно оси x.

Рентгенографическое изучение текстурированных образцов природного кварца с примесью Fe(III)

Для дифрактометрического исследования были отобраны разного цвета халцедоны и образцы природного α -кварца, собранные в различных областях России.

Оно показало, что строение поликристаллических образцов соответствует α -кварцу. Но это соответствие является неполным. Внимательное изучение дифрактограмм показывает, что углы θ и, соответственно, межплоскостные расстояния d(A) отвечают параметрам элементарной ячейки α -кварца. Вместе с тем интенсивности рефлексов отражений для порошка α -SiO₂ сильно отличаются от величин для исследуемого образца.

Так, у биврахидалмно-тригональной формы халцедона появляется довольно сильное отражение с индексом (003). В эталонной рентгенограмме α -SiO₂ (ASTM) специально указывается, что I_{отц}(003) < 1% (d = 1,601 Å) при I_{отц}(101) = 100%. В

случае тригонального образца интенсивность отражения (003) увеличивается в десятки раз по сравнению с эталоном.

Съемка лауэграмм методом обратной съемки (МоК α -излучение) показала для таких образцов существование четкой текстуры в плоскостях, перпендикулярных псевдооси третьего порядка. Растворы конусов, на которых лежат отражения, не превышают 30°. Симметрия текстуры, вероятно, моноклиная.

ГЛАВА V ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О природе комплексообразования в соединениях галогенмеркуратов

Изученные структуры, а также анализ литературных данных, показывает большое разнообразие координационных полиэдров ртути в галогенмеркуратах. В работе [2] последние было предложено называть нежесткими (лабильными). К основным причинам нежесткости полиэдров следует отнести упаковочные факторы, а также изменение донорно-акцепторного характера взаимодействия атомов.

Характеристикой, связывающей межатомные расстояния с валентным состоянием атома, является понятие о порядке (усилии) связи - 5.

Cs_3HgX_5 , Cs_2HgX_4 ($X=Cl, Br, I$)

Во всех рассматриваемых структурах Cs_3HgX_5 , Cs_2HgX_4 полиэдр $[HgX_4]^{2-}$ окружен семью атомами цезия (рис. 10, а, б). Образующий ими многогранник координирован относительно тетраэдра $[HgX_4]^{2-}$ таким образом, что каждый атом хлора обращен в сторону одной из его четырехугольных граней. Во всех случаях многогранник из атомов цезия обладает собственной симметрией m , которая плохо связывается с искажениями длин связей $Hg-X$ в полиэдрах $[HgX_4]^{2-}$. Это означает, что влияние ближайшего катионного окружения на искажения в тетраэдрах этих структур, по крайней мере, в первом приближении не существенно, и следует принимать во внимание более удаленные контакты.

Здесь уже наблюдаются существенные отличия. Так, для Cs_3HgX_5 атом ртути в тетраэдре $[HgX_4]^{2-}$ имеет один "ближайший" контакт с атомом галогена соседнего тетраэдра $[HgX_4]^{2-}$ и один ион X^- . Расстояния $Hg...X$ закономерно увеличиваются от Cl к I и составляют для $X=Cl$ [3,959; 4,927 Å], $X=Br$ [4,223; 5,100 Å], $X=I$ [4,760; 5,608 Å] соответственно. Таким образом, 2-ая координационная сфера ртути по галогену оказывается сильно несимметричной (см. рис. 10, а).

В структурах Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 2-ая координационная сфера ртути по галогену состоит из трех атомов на расстояниях $Hg...X$ 4,920; 4,980; 5,220 Å и $2 \times 4,979$; 5,325 Å соответственно для $X=Cl$ и Br . Собственная симметрия 2-ой координационной сферы Hg по X совпадает с собственной симметрией тетраэдров $[HgX_4]^{2-}$ (1 и m). Для Cs_2HgI_4 во 2-ой координационной сфере Hg по I появляется уже пять атомов иода на расстояниях $Hg...I$ 5,421-5,527 Å, и опять собственная симметрия 2-ой коорд. сферы Hg по I и тетраэдра $[HgI_4]^{2-}$ совпадает (m) (рис. 10, б).

[2] Пахомов В.И. Диссертация на соискание ученой степени д.х.и. Москва, ИОНХ АН СССР. 1977

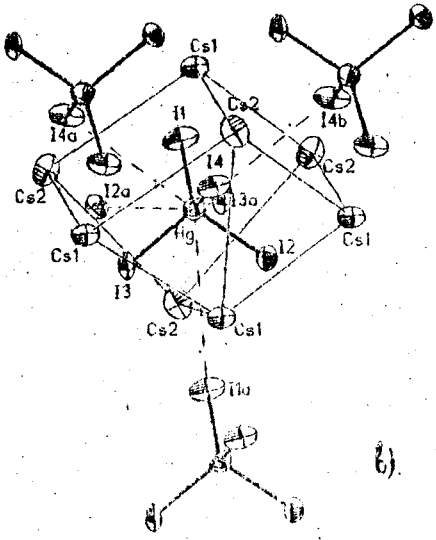
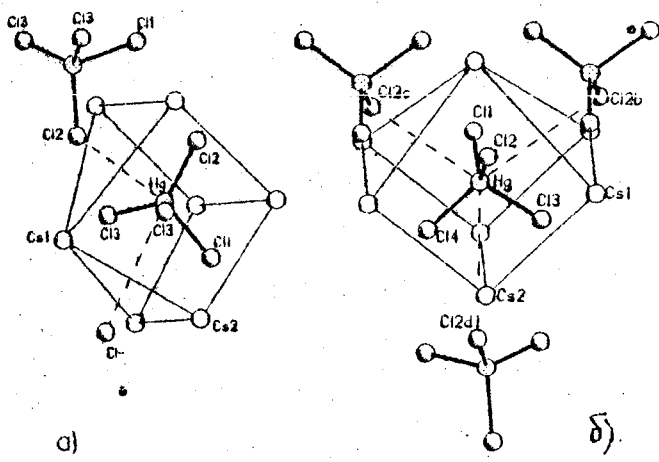


Рис.10. Фрагменты островных структур галогенртутов неона
 состава (а) - Cs_3HgX_5 , (б) - Cs_2HgX_4 (X=Cl, Br), (в) - Cs_2HgI_4 .

При анализе взаимного расположения тетраэдров $[\text{HgX}_4]^{2-}$ с атомами галогена 2-ой коорд. сферы сразу обнаруживается, что для всех структур Cs_2HgX_4 и Cs_3HgX_5 оно почти одинаковое: какие-нибудь два атома галогена 2-ой коорд. сферы обязательно находятся в транс-положении к соответствующим атомам X тетраэдра $[\text{HgX}_4]^{2-}$, причем для одного атома галогена это прямая (угол $\text{X}\dots\text{Hg}\text{-X}$ равен $178\text{-}180^\circ$), а для другого наблюдается небольшое отклонение от прямой (угол $\text{X}\dots\text{Hg}\text{-X}$ равен $166\text{-}172^\circ$), для Cs_2HgX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) появляются дополнительные атомы галогена, которые располагаются симметрично к оставшимся двум атомам галогена в полизд্রে $[\text{HgX}_4]^{2-}$. Причем оказалось, что для таких систем максимальное удлинение связи $\text{Hg}\text{-X}$ в полизд্রে $[\text{HgX}_4]^{2-}$ вызывается ближайшим атомом галогена 2-ой координационной сферы, находящимся в транс-положении к данной связи. Это означает, что для галогенмеркуратов цезия состава Cs_2HgX_4 и Cs_3HgX_5 искажение тетраэдров $[\text{HgX}_4]^{2-}$ определяется влиянием атомов галогена ближайшей группировки $[\text{HgX}_4]^{2-}$. Этот факт кажется тем более удивительным, если учесть, что расстояние между атомами галогена в рассматриваемом $\text{X}\dots\text{Hg}\text{-X}$ случае составляет в среднем 8 Å, и это взаимодействие должно быть экранировано системой по крайней мере из четырех атомов цезия. Второй вывод, который можно сделать из этого рассмотрения, состоит в том, что для островных структур галогенмеркуратов цезия удлинение связей $\text{Hg}\text{-X}$ в полиздрах $[\text{HgX}_4]^{2-}$ определяется в первую очередь взаимодействием галоген-галоген соседних тетраэдров и только во вторую очередь - катионным окружением полиздра $[\text{HgX}_4]^{2-}$.

CsHgCl_3

Предположение об электронном обмене между атомами галогена на наш взгляд подтверждается низкотемпературными экспериментами на CsHgCl_3 . Симметрия многократно проверенной кубической решетки этого кристалла с понижением температуры понижается до моноклинной в пределах существования одной фазы. Понижение симметрии возникает за счет изменения длин связей в полиздрах $[\text{HgCl}_6]^{4-}$. Один независимый атом ртути при комнатной температуре, имеющий координацию в виде сжатого в аксиальном направлении октаэдра, разбивается на три независимых атома Hg при $T = 150$ К каждый с собственной координацией.

При $T = 298$ К сумма валентных усилий для атома ртути равна $\sum s_i = 2$, однако с понижением температуры ситуация резко меняется. Если для Hg^3 $\sum s_i = 2$, то для двух других атомов ртути наблюдается значительное отклонение от этой величины. Так, для Hg^1 сумма валентных усилий равна $\sum s_i = 1,3$; для Hg^2 - $\sum s_i = 2,6$. Общая величина валентных усилий на атоме ртути, отнесенная к элементарной ячейке, по-

прежнему равна $1/n \sum \sum s_i = 2$, здесь n - число независимых атомов ртути. Эти расчеты показывают, что для CsHgCl_3 при сохранении для атома ртути валентности 2, эффективные заряды меняются от 1 до 3 за счет обмена электронами между атомами хлора.

По всей видимости, эти процессы имеют ту же природу, что и в соединениях, в которых атом металла существует в двух валентных состояниях, например, в Cs_2AuCl_6 [3]. Искажение этой структуры приводит к тому, что вместо шести соседей, координированных по октаэдру, атомы Au имеют либо по два коллинеарных, либо по четыре компланарных соседа. Соответственно, заряд на атоме Au составляет 1 и 3.

$CsHg_2Cl_3$

Обратимся к структуре $CsHg_2Cl_3$. В ней за счет статистики по атомам Hg и Cs реализуются сразу два фрагмента: с вычитанием и без вычитания атома ртути из подрешетки сулемы. И если во втором случае возникает структура образованном островных анионн $[Hg_2Cl_3]^-$, то в первом случае появляется дополнительное связывание Hg-Cl с образованием цепей состава $[Hg_2Cl_3]^-$. Образующийся комплекс носит промежуточный характер между $[2HgCl_2Cl]^-$ и $[HgCl_2(HgCl_3)]^-$, при этом сумма валентных усилий для атомов ртути комплекса равна $\sum s_i = 1,7$, и $\sum s_i = 2,3$. Общая величина валентных усилий на атоме ртути, отнесенная к аниону

$[Hg_2Cl_3]^-$, по-прежнему составляет $1/n \cdot \sum_n s_i = 2$. В данном случае часть электронной плотности переносится от мостикового атома хлора к атомам хлора одной из молекул $HgCl_2$, и атом ртути приобретает промежуточную конфигурацию между линейной молекулой и треугольником. Существенную роль в этом процессе играет катионное окружение аниона $[Hg_2Cl_3]^-$.

$CsHg_3Cl_{11}$ и $HgBr_2$

Анализ расстояний и валентных углов в кристаллах $CsHg_3Cl_{11}$ и $HgBr_2$ показывает, что электроны связи Hg-X частично участвуют во взаимодействии с атомами галогена 2-ой координационной сферы. В результате при сохранении валентных углов в молекуле HgX_2 наблюдается увеличение расстояний Hg-X и сокращение Hg...X 2-ой координационной сферы. Так, в кристалле $CsHg_3Cl_{11}$, небольшое количество цезия (11 мол.% CsCl) приводит к сжатию координационных полиэдров ртути в аксиальных направлениях. Расстояния Hg...Cl уменьшаются с 3,37-3,44 Å в случае $HgCl_2$ до 3,064-3,214 Å - в случае $CsHg_3Cl_{11}$. При этом сжатие полиэдров сопровождается увеличением расстояний Hg-Cl в молекуле $HgCl_2$. Расстояния Hg-Cl в структуре сулемы равны 2,292, 2,274 Å, для $CsHg_3Cl_{11}$ контакты Hg-Cl увеличиваются до 2,292-2,301 Å.

Подобный эффект наблюдается и в $HgBr_2$. В этих кристаллах длина связи Hg...Br короче на 0,2 Å, чем обычно наблюдаемое 3,4 Å, и вследствие понижения порядка связи Hg-Br, происходит увеличение ее длины от 2,4 Å (в газе) до 2,442 Å (в кристалле).

[3] Уэллс А. Структурная сверхатомическая химия. М: Мир, 1988. 1.2. С.71.

Hg_2I_2

Интересный пример нежесткой структуры с переносом электронов дают низкотемпературные исследования кристаллов Hg_2I_2 . Напомним, что по направлению [001] кристалл построен из бесконечных цепей состава Hg_2I_2 , связанных между собой слабыми межмолекулярными связями I...I: (I-Hg-Hg-I...I-Hg-Hg-I)_n. И с понижением температуры, в этом направлении наблюдаются два противоположных явления. Сокращение связи I...I на 0,014(4) Å компенсируется увеличением расстояния Hg-Hg на ту же самую величину. В результате чего кристалл с понижением температуры по оси z сжатия не испытывает, что говорит о вероятном обмене электронами, участвующими в образовании связей Hg-Hg и I...I, при этом электроны связывающие Hg-I, в этом взаимодействии не участвуют (расстояние Hg-I составляет 2,711 Å).

О строении кристаллов кварца с примесью Fe(III)

Обработка полученных результатов для десяти образцов поликристаллического α -кварца указывает на четкое наличие текстуры по граням ромбоэдра или призмы. Причем вхождение в кристаллы α -SiO₂ ионов Fe⁺³ сильно зависит от происхождения природного образца. Так для среза от булы желтого цвета ясно видны границы блоков, окрашенные в ярко желтый цвет примесями железа. При этом запись дифрактограммы этого образца указывает на существование двух основных отражений (101) и (202), определяющих полную "доминацию" текстуры, состоящей из граней ромбоэдров. Для кремней подобие их дифрактограмм α -SiO₂, судя по всему, кажущееся. Так, для образцов №4,5 отражение (101) сдвинуто по углу 2 θ и имеются "хвосты", то же самое относится к отражению (100). Сравнение с дифрактограммой козита показывает на возможное существование этой фазы в кремнях.

Более достоверные сведения о вхождении Fe⁺³ в α -SiO₂ можно получить при дифрактометрическом изучении искусственных монокристаллов α -кварца, окрашенных примесями Fe⁺³ (желтый, коричневый, фиолетовый образцы).

В таблице 3 приведены параметры решетки окрашенных кристаллов. Здесь для сравнения включены результаты исследования по двум "дефектным" кристаллам кварца: природного с полосчатым вхождением катионных примесей и образец из кварцевого резонатора АТ-среза, с большим количеством дефектов. Они показывают, что при сохранении геометрического подобия со структурой α -SiO₂ его реальное строение есть результат наложения двух структур с пр.гр. P3₂1 и P3₂1 на "микроуровне", являясь как бы микроразнальским двойником.

Для окрашенных образцов α -SiO₂ их подробное рентгеновское исследование также показало их полное структурное подобие α -кварцу. Однако для коричневого образца установлено, что температурные постоянные немного отклоняются от значений, которые должны выполняться для тригональной сингонии. Вместе с тем для него характерно небольшое увеличение средних значений Si-O и наблюдается самое длинное расстояние Si-O 1,620 Å. Это позволяет сделать предположение о

возможном гетеровалентном замещении на Fe^{+6} , но сближение расстояний по сравнению с Fe^{+3} "маскирует" структурные изменения.

Возникает и другая проблема при изучении строения $\alpha\text{-SiO}_2$. Она связана с зонарностью строения этих кристаллов. Поэтому результаты ретгеновского эксперимента на небольших кристаллах (0,5 мм) и больших плоских пластинках могут существенно отличаться. Так нами найдено, что для зоны пинакоида - "бульжная мостовая" (пирамида (001)) - у семи исследованных пластинок (срез (001)) имеется существенное отличие на дифрактограммах как для сильных отражений с индексами $hkl:l=3n$, так и для гораздо более слабых отражений с $hkl:l=3n$. Причина появления слабых отражений, запрещенных пространственными группами $R3_121$ и $R3_221$, двойка Во-щервх, несомненно влияние вторичной дифракции, но наличие отражений типа (008) с четким разрешением K_{01} и K_{02} вызывает сомнения в их динамическом происхождении. Поэтому остается второе предположение о небольшом отклонении структуры α -кварца от тригональной. Вместе с резкой азимутальной зависимостью интенсивности слабых отражений $hkl:l=3n$ относительно вектора обратной решетки имеется такая же, но более плавная зависимость для сильных отражений $hkl:l=3n$. Она довольно существенная - при повороте на 90° интенсивности отражений меняются в среднем в полтора раза, поэтому ее нельзя объяснить только влиянием эффекта Ренцингера. Эта зависимость максимальна для коричневых образцов кварца и практически не проявляется на кварце, легированном литием, и для желтого кварца, что является еще одним аргументом в пользу того, что изменения в "идеальной" структуре α -кварца есть.

Но существенные отклонения в совершенстве имеются не только для пирамиды пинакоида. Так, для пластины АТ-среза при азимутальном сканировании отражений (101) появляются резкие (практически до нуля) провалы в интенсивности. Нами предполагается, что этот необычный эффект связан с "закручиванием" кристалла относительно оси 2 (ось X кристалла) по аналогии с кристалл асбестом.

Выводы

1. Рентгеноструктурным методом определены структуры соединений Cs_2HgCl_4 , CsHg_2Cl_5 , CsHgCl_3 , $\text{CsHg}_3\text{Cl}_{11}$, Hg_2I_2 , $\text{Cs}_2\text{HgI}_4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{HgI}_4$, проведено уточнение структур Cs_2HgI_4 и Hg_2Br_2 .
2. Исследована зависимость фазовых превращений в Cs_2HgCl_4 и определены структуры трех низкотемпературных фаз этого соединения, измерены их электрофизические свойства. Показано, что низкотемпературные фазовые переходы Cs_2HgCl_4 в отличие от Cs_2HgBr_4 , определяются деформациями полиэдров $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, и все фазы являются полярными.
3. На примерах кристаллов CsHgCl_3 и Cs_2HgI_4 рассмотрена проблема определения структур кристаллов с небольшими сдвигами атомов из положений с более высокой симметрией. Низкотемпературные эксперименты на кристаллах CsHgCl_3 в сочетании со спектральными методами позволили установить истин-

ную симметрию этого соединения и показан, что для этих кристаллов наблюдаются процессы, характерные для соединений со смешанной валентностью.

Показано, что искажения полиэдров в островных структурах галогенмеркуратов цезия в первую очередь определяются влиянием ближайшей анионной группировки: максимальное удлинение связи Hg-X в полиэдре $[HgX_4]^{2-}$ вызывается ближайшим атомом галогена 2-ой координационной сферы, находящимся в транс-положении к данной связи, и в меньшей степени катионным окружением полиэдра.

- Показано, что продуктами взаимодействия ртути с галогенмеркуратами цезия состава Cs_2HgX_4 ($X=Cl, Br, I$) в газовой фазе являются соответствующие моногалогены ртути.
- Проведено комплексное рентгенографическое исследование $\alpha-SiO_2$. Исследованы образцы окрашенного (фиолетового, желтого, коричневого цветов) искусственно-го кварца, пластинки резонаторов АТ-среза, а также образцы поликристаллического кварца природного происхождения. Показано, что вхождение примесей Fe^{+3} не вносит существенных изменений в кристаллическую структуру кварца. Исключение составляют коричневые образцы $\alpha-SiO_2$, для которых возможно гетеровадентное замещение кремния на Fe^{+3} . Установлено, что так, называемые кальдоны представляют из себя текстурированный кварц.
- Впервые для кристаллов $\alpha-SiO_2$ обнаружены отражения типа $00l:l \neq 3n$, которые по условиям погасаний противоречат пространственной группе α -кварца.
- Равнивается критический подход Н.В.Белова к понятию жесткости полиэдра SiO_4 в кристаллах $\alpha-SiO_2$. Показано, что вторичные искажения в кварце в основном связаны с существованием микродоменной структуры и "закручиванием" решетки кварца вследствие динамической нежесткости координационного полиэдра SiO_4 .
- Найдена новая разновидность $\alpha-SiO_2$, возникающая при работе кварцевых резонаторов - микродвойникованный по бразильскому закону кварц с предполагаемым перескоком атомов Si на $\frac{1}{2}$ трансляции по а.

По материалам диссертаций опубликованы следующие работы:

- Калаев С.Н., Гладкий В.В., Кириков В.А., Пахомов В.И., Горюнов А.В., Иванова-Корфини И.Н. Диэлектрические свойства кристаллов Cs_2HgCl_4 в области фазовых переходов. Физика твердого тела. 1989. Т.31. №7. с.291.
- Пахомов В.И., Горюнов А.В., Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Иванова-Корфини И.Н., Уточнение структуры $HgBr_2$. Журн. неорган. химии 1990. Т.35. Вып 10 с.2476
- Пахомов В.И., Горюнов А.В., Иванова-Корфини И.Н., Изучение структур $Cs_2HgI_4SO_4ClH_3O_2$ и $[N(CH_3)_4]_2HgI_4$. Журн. неорган. химии 1991. Т.36. Вып.1. с.150

4. Пахомов В.И., Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Иванова-Корфени И.И. Структура кристаллов CsHg_2Cl_5 , Журн. неорганич. химии 1991. Т.36. Вып.6. с.14
5. Пахомов В.И., Горюнов А.В., Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Иванов Корфени И.И., О структуре тетрахлоромеркурата цезия Cs_2HgCl_4 , Журн неорганич. химии 1992. Т.37. Вып.3. с.526
6. Пахомов В.И., Горюнов А.В., Пахомов П.В., Чибискова И.Т., Рентгенографическое изучение кварцевого резонатора АТ-среза с колебаниями на 8 мГ Неорганические материалы 1991. Т.27. N.12 с.2580
7. Пахомов В.И., Горюнов А.В. О Структуре кристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$, Журн. неорганич. химии 1990. Т.35. Вып.9. с.2181
8. Пахомов В.И., Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Кирленко В.В., Горюнов А.В. ЯКР - один из методов кристаллохимии координационных соединений, В кн Тез. докл. IV Всесоюз. совещания "Спектроскопия координационных соединений" 1986. с.24
9. Boguslavski A.A., Lotfullin R.Sh., Kirilenko V.V., Pachomov V.I., Gorunov A.V. NQR^{79,81}Br study of phase transition in CsHgBr_3 and CsHgCl_3 . В кн: Proceedin XXIV Congress Ampere "Magnetic resonance and related phenomena". Poznan 1988. p.76
10. Пахомов В.И., Горюнов А.В., Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Кирленко В.И. Рентгенографическое и ЯКР исследование соединений системы $\text{HgX}_2\text{-Cs}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), В кн: Тез. докл. IX Ampere summer school "Magnetic resonance". Новосибирск, 1987. с.240
11. Пахомов В.И., Горюнов А.В., Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Иванов Корфени И.И., Строение и физико-химические свойства галогенмеркурат цезия, В кн: Тез. докл. V Всесоюз. совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Владивосток. 1989. с.231
12. Пахомов В.И., Горюнов А.В., Камаев С.Н., Сладкий В.В., Иванова-Корфени И.И. Структура низкотемпературной ($T = 170 \text{ K}$) фазы и пьезоэлектрические свойства тетрахлоромеркурата цезия, Журн. неорганич. химии 1992. Т.37. Вып. с.1147
13. Пахомов В.И., Пахомов П.В., Чибискова И.Т., О строении кристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$ примесью Ge^{13} , Журн. неорганич. химии 1993. Т.38. Вып.1. с. 39-44
14. Пахомов В.И., Горюнов А.В. О природе комплексообразователя в соединении галогенмеркуратов, Журн. неорганич. химии 1993. Т.38 (8 июля 93г.)